

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308222

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/66
4/02
4/48
10/40

H 0 1 M 4/66
4/02
4/48
10/40

A
C
Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-116745

(22) 出願日

平成9年(1997)5月7日

(71) 出願人 000231408

日本硝子繊維株式会社
三重県津市高茶屋小森町4902番地

(72) 発明者 衣笠 直己

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内

(72) 発明者 山岸 隆司

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極体およびこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のエネルギー密度を低下させることなく、過充電による集電体の電解液中への溶出や、電解液の分解を抑えるリチウム二次電池の正極集電体を提供する。

【解決手段】 活物質を含有する層およびこれを担持する板状集電体を含むリチウム二次電池正極体において、前記集電体は、集電体基板およびその表面に被覆された、錫をドーブした酸化インジウムまたは酸化錫を含む層からなることを特徴とするリチウム二次電池正極体およびこれを用いたリチウム二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質を含有する層およびこれを担持する板状集電体を含むリチウム二次電池正極体において、前記集電体は、集電体基板およびその表面に被覆された、錫をドーブした酸化インジウムまたは酸化錫を含む層からなることを特徴とするリチウム二次電池正極体。

【請求項2】 該錫をドーブした酸化インジウムまたは酸化錫を含む層は0.01～1.0 μ mの厚みを有する請求項1記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項3】 該錫をドーブした酸化インジウムまたは酸化錫を含む層は錫をドーブした酸化インジウムの微粒子または酸化錫微粒子、およびマトリックスからなる請求項1または2記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項4】 前記マトリックスの材料はポリマーまたはガラスである請求項3記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項5】 前記集電体基板は、10～200 μ mの厚みを有する、金、銀、白金、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、クロム、チタニウム、錫および鉄からなる群の金属から選ばれた少なくとも1種の金属または合金のシートである請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項6】 前記集電体基板は、10～200 μ mの厚みを有する非導電性シートの表面に、金、銀、白金、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、クロム、チタニウム、錫および鉄からなる群の金属から選ばれた少なくとも1種の金属または合金を被覆したシートである請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項7】 前記金属または合金が0.01～10 μ mの厚みで被覆されている請求項6に記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項8】 前記非導電性シートはガラスシートまたはプラスチックシートである請求項6または7記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項9】 前記活物質を含有する層は更に電子伝導性付与剤および結着剤の少なくとも一方を含有する請求項1～8のいずれかに記載のリチウム二次電池正極体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のリチウム二次電池正極体、負極、及びリチウムイオン含有非水電解液からなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二次電池用材料、特にリチウム二次電池正極体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンを用いた自動車の代わりとして期待の大きい電気自動車のための、大気汚染物質を排出せず環境に対して汚染度の低い駆動源や、カメラ一体型VTR、CDプレ

ーヤー、ノート型コンピューター、携帯電話などのポータブル機器用の電源として、小型・軽量で高エネルギー密度の二次電池の開発が待たれている。さらに、発電所で作られた電力の有効利用法として、夜間電力を一般家庭などに設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量の多い昼間に使用するという、いわゆる負荷平準（ロードレベリング）用途においても、高エネルギー密度の二次電池が求められている。

【0003】こうした要求に応える電池としては、例えば、リチウムイオンを層間化合物に導入した LiCoO_2 などの酸化物を正極活物質に、負極活物質にはグラファイトなどの炭素系材料を用いたロッキングチェア型のリチウム二次電池が開発され、市販されている。このリチウム二次電池は、ニッケル水素電池（約1.5V）や鉛蓄電池（約2V）のような従来の二次電池よりも高い充放電電位（約4V）を持つため、電解液、正負極、セパレータや電池ケース（外装缶）などの電池の構成部材はより厳しい酸化還元状態に曝され、より高い耐酸化還元性や安定性が要求される。

【0004】この要求を満たす正極（正電極）として、活物質に結着剤としてのフッ素系樹脂や必要に応じてアセチレンブラックなどの導電補充剤を添加してペーストを作製し、このペーストを集電体に塗布した正電極が一般的である。そのため、集電体には適度な機械的強度が要求されるが、集電体の厚みをあまり大きくすると電池ケース内で集電体の占める体積が大きくなり、その結果、活物質の充填量が減少し、電池の充放電容量が低下する。

【0005】一方、集電体には、電解質イオンの活物質中へのドーブ、脱ドーブによる反応を電氣的に中和するために電子を正負極の活物質に供給したり、電池の放電エネルギーを外部に引き出す役目を持つため、高い電子伝導性が要求される。そのため、集電体の厚みを余り薄くすると電気抵抗値が高くなり、電池の内部抵抗が増加し、充放電効率が低下する。さらに、例えば、公開特許平5-290854号に記載されているように、正極が高電位となる充電時に、正極集電体金属の電解液中への溶出が生じ、電池容量が低下するという問題が生じる。

【0006】上述の問題を解決すべく、市販のリチウム二次電池では正極集電体にアルミニウムシートが採用されている。アルミニウムは電子伝導率が高く、かつ、加工性に優れ、さらに、容易に表面に酸化皮膜を形成するため、高い電子伝導性を維持しながら、電気化学的な安定性が高い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミニウムの正極集電体であっても、誤用などによる過充電で上記リチウム二次電池の電池電圧が約4V以上になると、アルミニウムが電解液中に溶出したり、電解液の溶媒を分解しガスを発生させ電池ケース内の内圧が上昇す

ることが広く知られている（例えば芳尾真幸、小沢昭弥編、「リチウムイオン二次電池」、日刊工業新聞社発行、1996年）。この現象を防止するために、市販のリチウム二次電池では、かなり厳密に過充電を検出、保護する回路を必要とし、電解液が分解して発生するガスを逃がすための安全弁が設けられている。

【0008】これら市販のリチウム二次電池の過充電の検出、保護のための回路や安全弁の設置はコストアップになるばかりでなく、電池ケース内に設ける必要がある場合には専用の容積を必要とし、電池のエネルギー密度を低下させ、より小型・軽量の求められる用途では好ましくない。

【0009】過充電状態でのリチウム二次電池において、正極集電体の電解液中への溶出や電解液の分解を抑えるために、正極集電体のアルミニウムの表面に酸化アルミニウムを被覆して集電体金属と電解液が接触しないようにすることが提案されているが（特開平4-237955）、酸化アルミニウムは導電率がそれほど高くなく、集電体と活物質の電子伝導が損なわれ充放電効率が低下するおそれがある。また特開平5-290854号には、このような要求を満たす集電体金属としてタンタルが記載されている。しかしながら、タンタルの加工性や機械的性質は微量の不純物元素の影響を強く受けるため、その製造はアルゴン気流中で行うなどの細心の注意を払う必要があり、アルミニウムに比べ安価で加工性に優れた電池材料とは言えない（「金属便覧」、（社）日本金属学会編、丸善（株）発行、1982）。

【0010】本発明は、前記従来技術の課題を解決し、電池のエネルギー密度を低下させることなく、過充電による集電体の電解液中への溶出や、電解液の分解を抑えるリチウム二次電池の正極集電体、およびこれを用いた、充放電のサイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、活物質を含有する層およびこれを担持する板状集電体を含むリチウム二次電池正極体において、前記集電体は、集電体基板およびその表面に被覆された、錫をドーブした酸化インジウムまたは酸化錫を含む層からなることを特徴とするリチウム二次電池正極体である。

【0012】本発明において、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応が可能な正極、負極、およびリチウムイオン含有非水電解質から成るリチウム二次電池に用いられる前記正極の集電体表面に錫をドーブした酸化インジウム（ITO）を含む層または酸化錫を含む層がコーティングされている。ここで酸化錫（ SnO_2 ）を含む層の中の酸化錫は少量、例えば0.1～2重量%のフッ素、ボロン、アンチモンなどによりドーブされていてもよい。ITOを含む層または酸化錫を含む層はITOまたは酸化錫の単体の層であってもよいが、ITO微粒子

（または酸化錫微粒子）およびマトリックスからなる層であってもよい。このマトリックスとしてはポリエステル樹脂のようなポリマーまたはガラスが用いられる。マトリックスはITO微粒子または酸化錫微粒子を正極集電体基板の表面に固着させ、ITO微粒子（または酸化錫微粒子）およびマトリックスからなる層は活物質と集電体基板との電気的導通を保つ役目をする。またITO微粒子または酸化錫微粒子としては、3nm（0.003 μm ）～50nm（0.05 μm ）の直径を有するものが好ましく用いられる。

【0013】代表的なn型の氧化物半導体である SnO_2 やITOは、その導電率が10 Scm^{-1} 程度と比較的高く、またその酸素過電圧が高く、電気化学的な耐酸化性に優れ、かつ、リチウム二次電池のような非水電解液中では安定であり、少なくとも電解液と接する集電体表面をコーティングする材料として好適である。

【0014】本発明において、正極の集電体基板上に SnO_2 またはITOを含む層を被覆する方法としては、

（1）錫のアルコレート、カルボン酸塩、ハロゲン化物等を集電体基板上にコーティングした後、加水分解・焼成とするゾルゲル法、（2）アルキル錫、ハロゲン化錫、カルボン酸錫等にフッ素化合物やアンチモン化合物を混ぜて、これを予め加熱した集電体基板上に熱分解スプレー法やCVD法によりコーティングする方法、

（3） SnO_2 または予め合成したITOをターゲットとして、集電体基板上にスパッタリングまたは真空蒸着する物理的な方法、（4）樹脂やバインダーに SnO_2 またはITOの微粒子を分散させた液をディッピング法やロールコート法により集電体基板上にコーティングするいわゆるCLD法、等が可能であるが、基材の種類や形状に応じてコーティング方法は選択される。

【0015】上記ITOまたは酸化錫を含む層の厚みはあまり小さすぎると、電解液の分解抑制および、過充電による集電体金属の電解液への溶出の防止の効果が小さくなり、逆に厚みがあまり大きすぎると、電池ケース内の集電体の占有体積が大きくなって電池の充放電容量が低下する。従ってITOまたは酸化錫を含む層の厚みは0.01～1.0 μm が好ましく、0.1～0.5 μm がより好ましい。

【0016】上記ITOまたは酸化錫を含む層が被覆される集電体基板としては、10～200 μm の厚みを有することが好ましく、その材料としては、ガラスやプラスチックのような絶縁体、および、金属のような良導体を使用することができる。集電体基板の金属材料としては、電池の内部抵抗をできるだけ小さくするために、金属、例えば金、銀、白金、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、クロム、チタニウム、錫および鉄からなる群の金属から選ばれた少なくとも1種の金属または合金が好ましく用いられ、これらの中から導電率、加工性、コスト及び他材料との相性等を考慮して選択するこ

とができる。

【0017】集電体基板の材料としてガラスやプラスチックのような絶縁体を用いる場合には、電池の内部抵抗をできるだけ小さくするために、ITOまたは酸化錫を含む層を被覆させる前に、金属、例えば金、銀、白金、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、クロム、チタニウム、錫および鉄からなる群の金属から選ばれた少なくとも1種の金属またはこれらの合金を、0.01~10 μ mの厚みで被覆することが好ましい。より好ましい厚みは0.1~2 μ mである。

【0018】本発明において、正極活物質を含有する層が板状集電体に担持されるが、この正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの酸化物や出願特許8-174453号記載の混合原子価錯体などを用いることができる。アセチレンブラックのような電子伝導性付与剤とフッ素系樹脂のような結着剤を該正極活物質に適量混合しペースト状にした後、集電体に塗布することにより、正極とすることができる。

【0019】本発明のリチウム二次電池における負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能なリチウム金属やリチウム合金、さらに炭素質材料や酸化錫材料を用いることができる。

【0020】本発明のリチウム二次電池の非水電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 などのリチウム塩を溶質として、溶媒に通常は約1モル/Lの濃度で溶解したものが用いられる。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの炭酸エステル類、 γ -ブチロラクトンなどの γ -ラクトン類、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、及びその混合溶媒を用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例に限定されるものではない。

【0022】〔実施例1〕電解液の分解電圧を調べるため、ソーダライムガラス基板の片側表面に、CVD法により SnO_2 を、スパッタリング法によりITOを、それぞれコーティングした電極を作製した。モノブチル錫トリクロライド($\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ 、液体)を135℃に加熱した蒸気を、キャリアガスとしての N_2 ガスと混合してチャンバーに運び、これに60℃の水蒸気と O_2 ガスを酸化剤として加え、微量のフロン(1,1ジフルオロエタン)を加えて混合した気体(N_2 ;80L/分、 Sn 原料;13重量部、水蒸気5重量部、 O_2 ;80重量部、フロン;3.5重量部)を500~550℃に加熱した1.1mm厚のソーダライムガラス基板に吹き付けて、その片側表面に SnO_2 を0.6 μ mの厚みにコーティングした電極を作製した。 SnO_2 膜は多結

晶の SnO_2 からなり、F原子を約1%含有していた。この電極の表面抵抗値は20 Ω/\square であった。この電極を作用電極、リチウムを対向電極及び参照電極とする。プロピレンカーボネートとジメチルエタンの重量比1:1混合溶液に、十分に乾燥した LiClO_4 (電解質)を1モル/Lの濃度で溶解したものを電解液とし、アルゴン置換したグローボックス内で三極式セルを作製した。この三極式セルについて、10mV/秒のスweep速度でサイクリックボルタモグラを測定した。図1に点線1でその結果を示す。図において、縦軸は作用電極単位面積あたりの酸化還元電流(A/cm^2)、横軸は参照電極に対する作用電極の電位(V)を示す。リチウム電極を基準にして作用電極の電位を+2.5~+5.0Vまで変化させたとこ、約4.5V以下では電解液の分解は認められなかった。そして酸化還元電流が $1 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ になるときの作用電極上昇時の作用電極の電位は約4.7Vであった。また、サイクリックボルタモグラ測定後、上記電極の抵抗値及び外観には変化が認められなかった。

【0023】また、ITOを1.1mm厚のソーダライムガラス基板の片側表面にスパッタリングし、200nm厚のITO膜が被覆された電極を得た。この電極の表面抵抗値は10 Ω/\square であった。この電極を作用極に実施例1と同様にサイクリックボルタモグラを測定した。その結果を図1に実線2で示す。上記と同様、リチウム電極に対して4.5V付近まで電解液の分解は認められなかった。

【0024】〔実施例2〕25 μ m厚のアルミニウムシートを、錫をドーブした酸化インジウムアルコレートをアルコールに溶解した溶液(技研科学(株)製GIP-In500EA)に浸漬した後に引き上げて、窒素雰囲気下、450℃で20分、焼成し、表面にITOがコーティングされたアルミニウム電極を得た。被覆したITO膜の厚みは0.2 μ mであった。モニターとしてソーダライムガラス基板に同様の処理を施して測定した同じ厚みのITO膜の表面抵抗値は3K Ω/\square であった。そして、アルミニウム電極の抵抗値は、上記ITO膜を被覆した後も増加していないことが確認された。この電極を作用電極とし、実施例1と同様の方法でサイクリックボルタモグラを測定した。その結果を図2に点線3で示す。電解液の分解はリチウム電極に対して4.8V以下では観察されなかった。

【0025】〔実施例3〕1.1mm厚のソーダライムガラス基板を洗浄液(奥野製薬製;「コンディクリーンOPC380」)及びpH=2の塩酸水溶液中で洗浄した後に、次のようにニッケルメッキ処理を施した。まず、塩化錫の2水和物0.1gを純水1Lに溶解し、塩酸を0.1cc添加した溶液に、上記洗浄済みのガラス基板を2分間浸漬し、続いて、塩化パラジウム0.1gを純水1Lに溶解し塩酸を3.5cc添加した溶液に2

10

20

30

40

50

分間浸漬した。無電解Niメッキ液（奥野製薬製「TMP HR-TA」）150cc、および無電解Niメッキ液（奥野製薬製「TMP HR-TB」）150ccを、700ccの純水の中に入れて混合し、これに25重量%アンモニア水溶液を、液のpH=9となるよう添加して液温35℃のNiの無電解メッキ液を調製した。このメッキ液の浴に上記塩化パラジウム浸漬済みのガラスを7分間浸漬した。処理終了後はサンプルを純水で十分に洗浄した。得られたサンプルを80℃で1torr以下の真空下で48時間乾燥した。このガラスサンプルの表面には約0.4μmの厚みでNiが均一にコーティングされていた。

【0026】このニッケル被覆ガラス板を、直径約0.01μmのITO微粒子が分散したポリエステル系の樹脂溶液（住友大阪セメント（株）製）に浸漬した後に引き上げて、窒素雰囲気下で160℃、20分焼成して、ニッケル被覆ガラス板の両表面にITOがポリエステル樹脂により接着されて被覆されたニッケル電極を得た。被覆したITO膜の厚みは0.1μmであった。モニターとしてソーダライムガラス基板に同様の処理を施したITO膜の表面抵抗値は3KΩ/□であった。そして、ITO膜の被覆の有無によるニッケル電極の抵抗値には変化がなかった。この電極を作用電極とし、実施例1と同様の方法でサイクリックボルタモグラムの測定した。その結果を図2に実線4で示す。電解液の分解はリチウム電極に対して4.8V以下では観察されなかった。

【0027】〔比較例1〕25μm厚のアルミニウムシートを作用電極とし、実施例1と同様にサイクリックボルタモグラムの測定した。その結果を図3に実線5で示す。リチウム電極に対して、約3.8V付近から電解液の分解が観察される。そして酸化還元電流が 1×10^{-6} *

* A/cm² になるときの、作用電極上昇時の作用電極の電位は約4.0Vであった。また上記アルミニウムシートに代えて、アルミニウムシートを500℃で30分加熱することにより、表面に約20nmの厚みの酸化アルミニウムを被覆させたアルミニウムシートを用いて、上記と同様にサイクリックボルタモグラムの測定した結果、約4.0V付近から電解液の分解が観察される。

【0028】

【発明の効果】以上説明した通り、酸化物半導体である、ITOおよび酸化錫を被覆した集電体はリチウム二次電池の電解液中において安定であり、リチウム電極に対して4.5V付近まで電解液の分解を抑える事ができるので、過充電による集電体金属の電解液中への溶出に起因する充放電容量の低下や、電解液の分解によるガス発生を抑えることができ、より信頼性の高いリチウム二次電池正極体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池正極体の1例についてサイクリックボルタモグラムの測定した結果を示すグラフ。

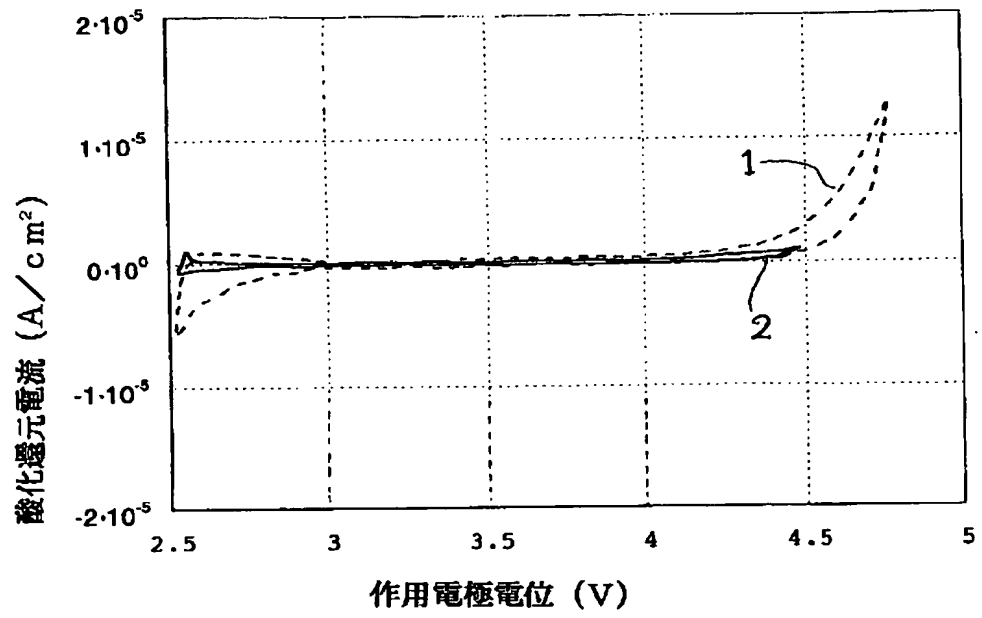
【図2】本発明のリチウム二次電池正極体の他の例についてサイクリックボルタモグラムの測定した結果を示すグラフ。

【図3】比較例のリチウム二次電池正極体についてサイクリックボルタモグラムの測定した結果を示すグラフ。

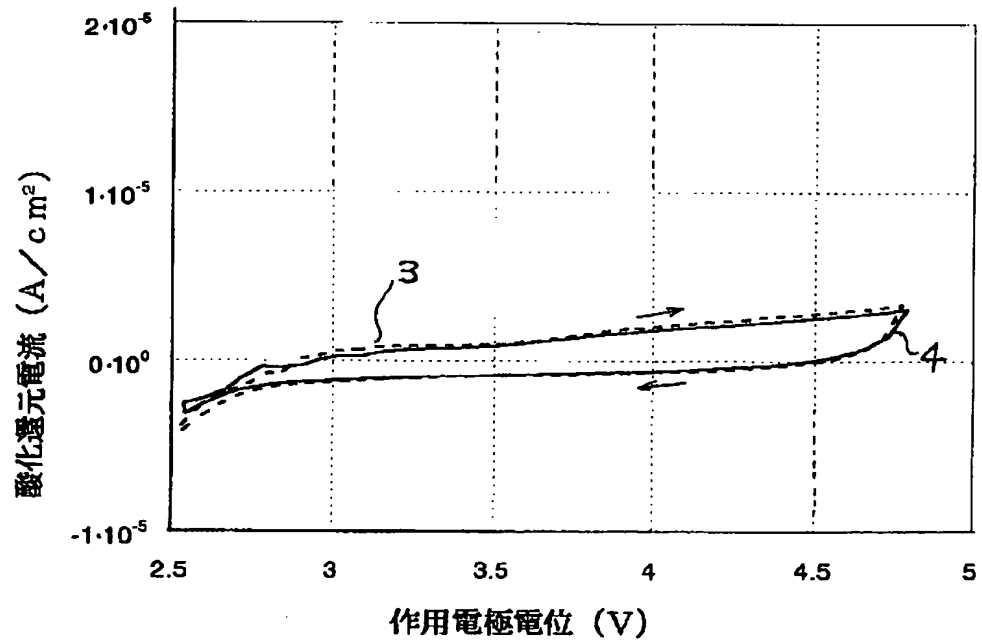
【符号の説明】

- 1 SnO₂被覆ガラス板
- 2 ITO被覆ガラス板
- 3 ITO被覆アルミニウムシート
- 4 ITO・ニッケル被覆ガラス板
- 5 アルミニウムシート（比較例）

【図1】



【図2】



【図3】

